

MAGNETIC POLYMER LATEX AND METHOD OF PRODUCING SAME

Publication number: JP56164503

Publication date: 1981-12-17

Inventor: JIYAN KUROODO DANIERU; JIYAN RIYUKU
SHIYUBISE; MARUKU TORIKO

Applicant: RHONE POULENC IND

Classification:






- international: *H01F1/00; C08F2/00; C08F2/44; C08F12/00;
C08F12/02; C08F12/06; C08F20/00; C08F20/06;
C08F212/00; C08F220/10; C08K3/22; G01N33/543;
G11B5/702; H01F1/44; H01F1/00; C08F2/00;
C08F2/44; C08F12/00; C08F20/00; C08F212/00;
C08F220/00; C08K3/00; G01N33/543; G11B5/702;
H01F1/44; (IPC1-7): H01F1/02; H01F1/28*

- european: C08F2/44; C08F12/02; G01N33/543D4D; G11B5/702C

Application number: JP19810057817 19810415

Priority number(s): FR19800008696 19800418

Also published as:

 EP0038730 (A1)
 US4358388 (A1)
 FR2480764 (A1)
 ES8203097 (A)
 EP0038730 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP56164503

Abstract of corresponding document: **US4358388**

Magnetic-polymer latex having a concentration of less than 65% by weight of hydrophobic vinyl aromatic polymer particles. The polymer particles have diameters from 0.03 to 5 microns and also have dispersed therein a magnetically-charged material in an amount of from 0.5 to 50% by weight with respect to the polymer portion of the polymer particles. A process for preparing magnetic-polymer latices. Magnetically charged particles are dispersed in an organic phase comprising an organically soluble initiator and an organic monomeric component selected from the group consisting of a single vinyl aromatic monomer and a combination of a single vinyl aromatic monomer and a copolymerizing monomer. The dispersion so obtained is mixed with an aqueous solution containing an emulsifying agent and the mixture is homogenized. Polymerization is then effected to form a magnetic-polymer latex containing hydrophobic vinyl aromatic polymer particle. More organic monomer component may be added immediately prior to or during polymerization. Alternatively, the magnetically-charged material may be dispersed into an organic phase comprising an organically soluble initiator and a water-soluble organic compound. An organic monomeric component is added to the aqueous-organic phase mixture after homogenization and prior to or during polymerization, which is effected to form a magnetic-polymer latex containing hydrophobic polymer particles. The magnetic-polymer latices obtained are useful in paints, magnetic tapes, recordings, and biological applications.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-3088

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

②④公告 平成4年(1992)1月22日

H 01 F 1/28

7371-5E

C 08 F 12/06

7211-4J

20/06

7242-4J

C 08 K 3/22

7167-4J

発明の数 2 (全7頁)

⑭発明の名称 磁性ポリマーラテックスとその製造方法

審判 昭62-14095

⑯特 願 昭56-57817

⑰公 開 昭56-164503

⑱出 願 昭56(1981)4月15日

⑲昭56(1981)12月17日

優先権主張 ⑳1980年4月18日㉑フランス(FR)㉒8008696

⑳発 明 者 ジャン・クロード・ダ フランス国フオントネ・スー・ボワ・リュ・ド・ヌーイ13
ニエル㉑発 明 者 ジャン・リュク・シュ フランス国クレイ・スーイ・アレ・ダボロン・グレス12
ビセ㉒発 明 者 マルク・トリコ フランス国マルジャンシ・アンディーイ・リュ・エドガー
ル・ドガ66㉓出 願 人 ローヌーブーラン・ア フランス国75008パリ、アブニュー・モンテーニュ 22
ンデュストリ

㉔代 理 人 弁理士 倉内 基弘

審判の合議体 審判長 細 谷 博 審判官 堤 隆 人 審判官 吉 田 敏 明

㉕参考文献 特開 昭53-80598 (JP, A) 特開 昭48-88496 (JP, A)

特公 昭39-1004 (JP, B1) 特公 昭53-31472 (JP, B2)

1

2

⑳特許請求の範囲

1 ポリマー粒子が疎水性のビニル芳香族ポリマーからなりかつ該ポリマーを基準にして0.5~50重量%の磁性材料を含むことを特徴とする、平均粒径0.03~5 μ mのポリマー粒子を65重量%以下の濃度で含む磁性ポリマーの水性ラテックス。

2 ビニル芳香族ポリマーが、スチレン、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、 α -ブチルスチレン、ビニルトルエンのような水不溶性のビニル芳香族モノマーのホモポリマー、或るいはこれらモノマー同志のおよび(または)ジエン化合物、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、エチレン系酸のアルキルエステルから選ばれた水不溶性のその他の共重合性モノマーとのコポリマーであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のラテックス。

3 モノマーを単独でまたは共重合性モノマーとの混合物として磁性材料の存在下に水性媒体中で

重合することによって磁性ポリマーの水性ラテックスを製造するにあたり、

(i) 上記磁性材料を、

(a) 有機可溶性の重合開始剤と、

(b) ビニル芳香族モノマー単独もしくはこれと共重合性のモノマーとの混合物よりなるモノマーの全部もしくは一部か、または水不溶性の有機希釈剤か、または上記のモノマーの全部もしくは一部と有機希釈剤との混合物のいずれか

とを含む有機相に分散させ、

(ii) 得られた分散体を水と少なくとも1種の乳化剤とを含む水性相と混合し、

(iii) 次いでこの混合物を均質化し、

(iv) 最後に、上記モノマーの残部があればその残部を添加した後に重合を行う

ことを特徴とする、平均粒径0.03~5 μ mのポリマー粒子を65重量%以下の濃度で含み、そして該ポ

3

リマー粒子が該ポリマーを基準にして、0.5～50重量%の磁性材料を含む磁性ポリマーの水性ラテックスの製造方法。

4 単独でまたは混合して使用されるビニル芳香族モノマーが水不溶性でありかつスチレン、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、 t -ブチルスチレンおよびビニルトルエンの中から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

5 共重合性モノマーが水不溶性でありかつジエン化合物、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびエチレン系酸のアルキルエステルのの中から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

6 架橋用モノマーおよび（または）連鎖停止剤がモノマーに対して0～5重量%の割合で用いられることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

7 水不溶性の有機希釈剤が、炭素原子10～30個を有する、ハロゲン化されまたはされていない飽和または不飽和脂肪族、脂環式および芳香族炭化水素；炭素原子10～30個を有する飽和または不飽和の脂肪族アルコール；無機または有機酸（炭素原子1～20個）とアルコール類（炭素原子1～20個）とのエステルであつて炭素原子数が少なくとも10個であるものの中から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

8 有機化合物が磁性材料を含む有機相の50重量%までを占めていることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

9 磁性材料が金属またはそれらの合金、純粋なまたは混合物状の酸化鉄および二酸化クロムで代表されることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

10 磁性材料の粒度が $1\mu m$ 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

11 磁性材料の量がモノマーに対して0.5～50重量%の範囲内にあることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

12 水性相と分散し均質化すべき有機相が液状でありかつ均質であるべきことを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明の目的とするものは、磁性材料を含むボ

4

リマーの水性ラテックスと前記ラテックスの製造方法である。

ゲル状のまたは粒状の磁性ポリマーは、塊状、溶液、乳化または懸濁重合等の従来方法によつて製造されるポリマーに磁性材料を混合して通常得られる。しかしながら、この混合は、例えば、噴霧化、凝固、押出し、溶剤の蒸留のような、磁性ポリマー製造の補助的段階を成し、これには適宜な装置や少なからざるエネルギーの消費を必要とし、しばしば分散に難があり、また磁性材料の分布に欠点が見られ、特性が変化され易い多少とも規則的な粒状のポリマーとなる。

ポリマーラテックスへの磁性材料の混合も同様に既知であるが、磁性材料の分散を行なうには特別のポリマーを得る必要があり、得られた生成物の安定性は往々十分ではない。

これらの混合物を使用しないでも行えるように混合物の中の少なくとも1種が水溶性であるモノマーの混合物のエマルジョン重合媒質に磁性材料を添加することが提唱されてきたが、それでは応用のせまい疎水性ポリマーができる。

水に不溶のモノマーに関しては、磁性材料の存在下でのエマルジョン重合では満足の行く結果は生まれない。そのわけは、重合中にポリマー粒子中への磁性材料の混入がないからである。

本発明の生成物には、以上のような不都合はない。ポリマー粒子中への磁性材料の分散が良好であるので生成物は安定であるし、また本生成物は磁性材料の存在下、水に不溶のモノマーを重合して容易に得られる。

本発明による磁性ポリマーラテックスは、粒度平均 $0.03\sim 5\mu m$ のポリマー粒子を6.5重量%以下の濃度で含み、ポリマー粒子が疎水性ビニル芳香族ポリマーからなり、ポリマーに対し磁性材料を0.5～50重量%含んでいることを特徴としている。

疎水性のビニル芳香族ポリマーとは、スチレン、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、 t -ブチルスチレン、ビニルトルエンのような水に不溶のビニル芳香族モノマーのホモポリマー、ならびにこれらモノマー同志と（または）ジエン化合物、アルキル基が3～10個の炭素原子を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸アルキル、炭素原子4～5個を有するエチレン系酸の炭素原子1～8個を有するアルキルエステルの中から選ばれ

た、水に不溶のその他の共重合性モノマーとの共重合体と解する。

粒子中の磁性材料は、ポリマーを基準にして0.5~50重量%、好ましくは0.5~35重量%、より好ましくは0.7~20重量%である。

ラテックス中のポリマー粒子の濃度は65%以下であり、好ましくは5~50重量%の範囲内にある。しかしながら、ラテックスは、なんら不都合なしに稀釈ないし濃縮されうる。これらの粒子の平均粒度は0.03~5 μ mの範囲内であり、好ましくは0.05~1 μ mの範囲内である。これら粒子の粒度分布は、用いられる重合条件に従い広がったり狭かったりするし、ラテックスが極めて稀釈される場合でも、例えば濃度が1重量%というほど低い時でも、磁石によつて惹き付けられる。

また、本発明は、モノマーを単独でまたは共重合性モノマーとの混合物として磁性材料の存在下に水性媒体中で重合することによつて磁性ポリマーの水性ラテックスを製造する方法にあり、これは、

(i) 上記磁性材料を、

- (a) 有機可溶性の重合開始剤と、
- (b) ビニル芳香族モノマー単独もしくはこれと共重合性のモノマーとの混合物よりなるモノマーの全部もしくは一部か、または水不溶性の有機希釈剤か、または上記のモノマーの全部もしくは一部と有機希釈剤との混合物のいずれか

とを含む有機相に分散させ、

(ii) 得られた分散体を水と少なくとも1種の乳化剤とを含む水性相とを混合し、

(iii) 次いでこの混合物を均質化し、

(iv) 最後に、上記モノマーの残部があればその残部を添加した後に重合を行うことを特徴とするものである。

本発明の方法に従い、また用いられる化合物により、磁性材料の分散されている有機相は、下記のものから成る。

- (a) モノマーの全部もしくは一部と開始剤の全体；
- (b) または、水に不溶の有機希釈剤の全体と開始剤の全体；
- (c) または、水に不溶の有機希釈剤の全体、モノマーの全部もしくは一部および開始剤の全体。

モノマーまたはモノマー類が有機相の全体または一部に存在しない場合、モノマー（類）の一部のみを含むかモノマーを含まない上記有機相は、有機相全体の少くとも1%を占めうる。その場合

5 にはモノマー類は均質化後であつて重合前にか、分画重合中または連続重合中にか、重合前に分割してか、あるいは分画重合中または連続重合中に分割してかの方法で、媒体に添加される。

本方法において使用されるモノマー類は、疎水性ポリマーができるものでなければならない。これらは水に不溶であつて芳香族ビニル化合物である。例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、 α -ブチルスチレン、ビニルトルエンである。

15 これらモノマーは、単独でまたは任意の割合の混合物の形で、もしくは混合物の50%以下の範囲までのブタジエン、イソプレン、そのアルキル基が炭素原子3~10個のアクリル酸およびメタクリル酸アルキル；炭素原子4~5個を有するエチレン系の酸の炭素原子1~8個までを有するアルキルエステル類、例えばフマル酸ヘプチル、フマル酸オクチル、イタコン酸メチル、イタコン酸エチルのようなジエン化合物から選ばれる、水に不溶のその他の共重合性モノマーとの混合物の形で用いられる。

25 目的とするポリマーに従い、モノマーまたはモノマー混合物に、架橋用モノマーおよび（または）連鎖停止剤を添加することができる。モノマー（類）に対して0~5重量%の範囲内の割合で用いられる網状化用モノマーは、より詳しくは、ジビニルベンゼン、メタクリル酸ビニル、モノーまたはポリアルキレン（2-4c）グリコールアクリレートまたはメタクリレート、トリアリルシアヌレート、不飽和カルボン酸とポリオールとの縮合物、たとえばトリメチロールプロパンアクリレートおよびメタクリレートのようなものによつて示される。連鎖停止剤に関して、その比率は、モノマー（類）に対して0.5~5重量%であり、これは、とくに α -メチルスチレンの二量体、直鎖または分枝状のアルキルメルカプタン、ハロゲン化炭化水素によつてあらわされる。

水に不溶の有機希釈剤は、モノマー（類）と場合によつては開始剤と混合しうるものでなければならない。重合を阻害してはならない。これは、と

くに下記のものの中から選ばれる。即ち、炭素原子10~30個を有するハロゲン化されまたはされていない飽和および不飽和脂肪族、脂環および芳香族例えば、ドデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、エイコサン、パラフィンワックス、塩素化パラフィン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、テトラエチルベンゼン、ヘキサエチルベンゼン、ナフタリン、アントラセン；炭素原子10~30個を有する飽和ないし不飽和脂肪族アルコール類、たとえば、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリンアルコール、エイコサンアルコール、オレインアルコール；無機酸または炭素原子1~20個を有する有機酸と炭素原子1~20個を有するアルコールとのエステルであつてその炭素原子数が少くとも10個あるもの、例えば、りん酸トレクレジル、ギ酸セチル、ギ酸ステアリル、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、ラウリン酸プロピル、ラウリン酸エチルヘキシル、パルミチン酸エチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジエチルヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジベンジル；低分子量ポリマー、例えば、液状ポリブタジエン、ポリエチレンワックスおよびオイル。用いられる有機希釈剤の量は、磁性粒子を含む有機相全体の50重量%まで、好ましくは20重量%までに相当する。

モノマー（類）に対して0.1~10重量%の範囲内の量で、単独にまたは混合して用いられる開始剤は、従来からの有機可溶性の重合開始剤から選ばれる。例えば、これらは、アゾビスイソプロピロニトリル、アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリルのようなアゾニトリル；または過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、過酸化ジ-*t*-ブチル、過酸化ジアセチル、過酸化ジオクタノイル、過酸化ラウロイル、過酸化メチルエチルケトン、過酸化カプリリル、過酸化2, 4-ジクロルベンゾイル、過酸化*p*-クロルベンゾイルのような過酸化物；過ヒパリン酸-*t*-ブチル、ジエチル過酢酸-*t*-ブチル、過安息香酸-*t*-ブチル；ジ-*t*-ブチルジベルフタレート；1, 1-ジ-*t*-ブチルペルオキシド-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサニルである。

開始剤は、均質化前に、有機相に溶解する必要がある。場合によつては、有機相での溶解が容易におこなわれるために、開始剤をあらかじめ、有機相と混合できしかも重合を阻止しない少量の有機溶剤、例えば炭素原子10個未満を有し、場合によりハロゲン化されていてよい脂肪族または芳香族炭化水素、たとえば塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロルエタン、ベンゼンまたはクロルベンゼンの中で溶解すると好都合である。

有機相に分散している磁性材料は、得べきラテックスのポリマー粒体に含まれるように十分な微粒子になっている。即ちその粒度は広くは1 μ m以下、また好ましくは0.002から0.05 μ mの範囲内にある。磁性材料をより具体的に示せば次の通りである。

金属。たとえば鉄、フェロシリコン、ニッケル、コバルト、またはこれら金属とモリブデン、クロム、銅、バナジウム、マンガン、アルミニウム、チタンのいずれかとの合金；

鉄酸化物。純 Fe_3O_4 または $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、またはこれらと他の酸化物、例えばコバルト、マンガニ、亜鉛、バリウム、稀土類の酸化物と組合わせたものもしくは混合したもの；

二酸化クロム。

使用される磁性材料の量は、モノマー（類）に対して、0.5~50%の範囲、より好ましくは0.5~35%の範囲内、さらに好ましくは0.7~20重量%の範囲で使用される。有機相への混入前に、有利には磁性粒子は、有機希釈剤および（または）開始剤のための上述の溶剤の中から選ばれる有機溶剤の全部または一部の中に分散される。

用いられる水性相は、少くとも乳化剤と必要によつては、存在するモノマーおよび（または）乳化剤の性状に応じて緩衝剤を溶解する水から成る。

反応媒体と得べきラテックスの安定性を確保する乳化剤は、陰イオン性でも陽イオン性でもよく、それとも非イオン性でもよく、磁性材料を含む有機相に対して0.1~5重量%の範囲内の量で用いられる。

陰イオン性乳化剤としては、脂肪酸の塩が挙げられよう。すなわち：アルキルサルフェート、アルキルスルホネート、アルキルアリアルスルホネ

ート、アルキルスルホスクシネート、アルカリアルキルホスフェート；アルキルスルホスクシネート；アルキルフェノールポリグリコールエーテルスルホネート；アルキルスルホポリカルボン酸エステル塩；オキシー及びアミノアルカンスルホン酸と脂肪酸との縮合生成物；ポリグリコールエーテルのサルフェート誘導体；脂肪酸とポリグリコールのサルフェートエステル類；サルフェート化脂肪酸のアルカノールアミド類である。

陽イオン性乳化剤としてはアルキルアミン類と水に不溶のそれらの塩類、アルキル基および（または）アルキルアリアル基および（または）ヒドロキシルアルキル基によつてN-置換されたアルキルアミンの可溶塩類が挙げられる。

水性相の全体が均質化に関与しないときは、使用される水性相の最小量は、有機相／水性相の比が約1となるように定めなければならない。残留水性相の部分はそれから重合前および（または）重合中に反応媒体に分割して次々にまたは連続的に導入される。

磁性粒子を含有する有機相と水性相をこしらえてから、これらの二つの相は混合されて均質化用分散体となる。これらの操作に対し、有機相は、液状かつ同質でなければならない。場合によつては、液状の有機相とするために十分な温度で操作する必要があるか、または水に不溶で重合を阻止しない有機相の溶剤を、均質な液相をつくるために丁度必要な量で添加せねばならぬ。使用される溶剤は、先に挙げた溶剤の中から選ばれる。

均質化操作は、磁性材料を含み且つ0.03～5 μm の範囲内の粒度を有する有機相の小滴を得るため、これに限定されるわけではないがコロイドミル、高速ポンプ、振動攪拌器、超音波装置のような、強烈な機械的手段を用いて、0℃と開始剤の分解温度以下の温度との間の温度で、水性相の全部または一部の中に分散した磁性粒子含有有機相の分散体に対して実施される。

得られた微細分散された混合物は、これには場合によつては残留モノマー（類）と水性相の一部が添加されることもあるが、続いて30～130℃の範囲内の温度でまたは磁性粒子含有有機相の濃縮物と共に、65重量％以下の反応媒体の中で、それ自体既知の態様でマイクロ懸濁重合される。

得られたポリマーラテックスの粒径は、0.03～

5 μm 、また好ましくは0.05～1 μm の範囲内であり、磁性材料を含んでいる。

これらの粒子は、濃度がきわめて小さくても、磁石によつて引き付けられる。従つて、このため、ある応用面ではこれらを周囲の液状媒質から、凝固、噴霧化という従来の方法に頼らなくても、分離することができる。本発明によるラテックスは、ペイント産業、磁気テープ、記録において、また生物学では、とりわけ生物学的分子の支持体として使用されう。

以下に、説明として但し何等限定することなく、本発明の実施例を掲げる。

実施例 1

過酸化ラウロイル 4 g をスチレン 60 g に溶解し、これに粒径約0.01 μm の Fe_3O_4 を16重量％の割合で炭化水素油中に分散した分散体 5 g を添加して有機相がつくられた。

攪拌器を備付けた容器で、400 g の脱イオン水中に 1 g のナトリウムラウリルサルフェートとオキシエチレンノニルフェノール 1 g を溶解して水性相がつくられた。（1モル当りエチレンオキシド30単位）。

次いで、有機相が水性相に添加され分散された。得られた混合物はつづいて、水性相に分散されている、粒径1 μ の磁性材料含有有機相数滴を得るため周囲温度で均質化された。

混合物は攪拌器つきの 1 l の反応器に導入され、55℃の温度で重合された。

19時間後、反応媒体は冷却され、残留モノマーは水蒸気で掃気することによつて除去された。

ポリエチレン粒子の濃度が9.6重量％であり、淡い栗色の粒子の直径は平均1 μm であつた。電子顕微鏡検査で、ポリマーの重量にして1.6％ある磁性材料が粒子の周辺に介在しているのが判つた。

ラテックスの粒子は、磁石を用いて容器の壁に沿つて引き付けることにより、容易に媒質から分離された。得られたラテックスが重量にしても1％の濃度に稀釈されると同じ現象が認められた。

実施例 2

有機相を次の組成から用意した。

ヘキサデカン 5.45 g

2.9 g のクロルベンゼン中に溶解の過酸化ラウロイル 0.80 g、

11

実施例 1 と同じ Fe_3O_4 の分散体 5.45 g、水性相を次の組成から用意した。

脱塩水 600 g、
 ラウリル硫酸ナトリウム 1.6 g、
 オキシエチレン化ノニルフエノール 1.6 g (1 モル当りエチレンオキシド 30 単位)、

実施例 1 におけるように、水性相に分散された、磁性材料含有の $0.1\mu\text{m}$ の有機相の小滴が得られるように、有機相と水性相を混合し、均質化する。

混合物は、攪拌器の付いた 4 ℓ の反応器の中に入れられ、この反応器は 63°C に熱せられ、その温度が維持されていた。混合物が 63°C になると蒸溜スチレン 110 g が 10 時間、定量で導入された。

混合物はさらに 10 時間 63°C に放置され、次で 70°C で 5 時間加熱された。反応媒質はそれから冷却された。

安定なラテックス 730 g が得られた。そのポリマー粒子濃度は 17 重量%である。淡い栗色の粒子の径は平均 $0.15\mu\text{m}$ で、ポリマーを基準にして 0.8 重量%の磁性材料を、その周辺に介入したまゝ持っている。これは磁石によって引き付けられる。

実施例 3

有機相を次の組成から調製した。

ヘキサデカン 5 g、
 スチレン 100 g 中に溶解している過酸化ラウロイル 4 g、

実施例 1 のものと同じ Fe_3O_4 の分散体 5 g。

水性相を次の組成から調製した。

脱塩水 400 g、
 ラウリル硫酸ナトリウム 1 g、
 オキシエチレン化ノニルフエノール (1 モル当りエチレンオキシド 30 単位) 1 g、

実施例 1 におけると同様、水性相に分散された平均粒度 $1\mu\text{m}$ の磁性材料含有有機相の小滴が得られるように、有機相と水性相が混合される。

攪拌器付 4 ℓ の反応器に入れられた分散体は 60°C に加熱されこの温度に 18 時間維持された。

反応媒体冷却後、510 g の安定ラテックスが得られた。このポリマー粒子濃度は、重量にして 17 %であつた。

淡い栗色の粒子の径は平均 $1\mu\text{m}$ であり、ポリマーを基準にして 1.1 重量%の磁性材料を、周辺に分散して有している。これは、磁石で引付けら

12

れる。

実施例 4

有機相を次の成分から調製した。

ヘキサデカン 8.6 g、
 ビニルトルエン 172.5 g 中に溶解した過酸化ラウロイル 6.9 g

実施例 1 のものと同じ Fe_3O_4 の分散体 8.6 g。

水性相を次の成分から調製した。

脱塩水 690 g、
 ラウリル硫酸ナトリウム 1.7 g、
 オキシエチレン化ノニルフエノール (1 モルに
 対しエチレンオキシド 30 単位) 1.7 g。

実施例 1 におけると同様に、水性相に分散している平均粒度 $0.16\mu\text{m}$ の磁性材料含有有機相の小滴ができるように、有機相と水性相が混合され均質化された。

攪拌器付 4 ℓ の反応器の中に入れられたこの分散体は、18 時間 60°C に加熱され、次いで 2 時間 75°C に加熱された。

反応媒質の冷却後に安定ラテックス 860 g がつくられた。このポリビニルトルエン粒の濃度は、重量にして 19.7%である。

淡い栗色の粒子は、平均粒度 $0.16\mu\text{m}$ であり、ポリマーを基準にして磁性材料 0.8 重量%を粒子周辺に分散して含有していた。これは、磁石によって引付けられた。

実施例 5

有機相を次の組成から調製した。

ヘキサデカン 8.5 g、
 スチレン 153.5 g とアクリル酸ブチル 17 g から
 成る混合物中に溶解した過酸化ラウロイル 6.8 g、

実施例 1 と同じ Fe_3O_4 の分散体 8.5 g。

水性相を次の組成から調製した。

脱塩水 683 g、
 ラウリル硫酸ナトリウム 1.7 g、
 オキシエチレン化ノニルフエノール 1.7 g
 (1 モルに対しエチレンオキシド 30 単位)。

実施例 1 におけるように、有機相と水性相が、水性相の中に分散している平均粒度を $0.16\mu\text{m}$ の磁性材料含有有機相の小滴を作れるように混合され、均質化された。

攪拌器を備付けた 4 ℓ の反応器の中に入れられた分散体は、 60°C で 18 時間、次いで 75°C で 2 時間

13

加熱された。

反応媒質の冷却後、860 g の安定ラテックスが得られる。このスチレン-アクリル酸ブチル共重合体粒子の濃度は、重量にして19.9%である。

淡栗色の粒子の平均粒度は $0.16\mu m$ で、粒子は、その周辺に割状態で0.8重量%の磁性材料を含んでいた。粒体は、磁石によつて引き付けられた。

実施例 6

有機相を次の組成から調製した。

セチルアルコール 7.5 g、

スチレン151 g に溶解した過酸化ラウロイル

6 g、

実施例 1 におけると同じ Fe_3O_4 の分散体 7.5 g。

水性相を次の組成から調製した。

脱塩水 605 g。

ラウリル硫酸ナトリウム 1.5 g、

オキシエチレン化ノニルフエノール1.5 g (1 モル当りエチレンオキシド30単位)。

実施例 1 におけると同様、有機相と水性相が混合され均質化されて、水性相の中に分散している平均粒度 $0.15\mu m$ の磁性材料含有有機相の小滴ができた。

攪拌機を具備した 4 l の反応器に入れられた分

14

散体は、 $60^\circ C$ で18時間、次いで $75^\circ C$ で2時間加熱された。

この反応媒質の冷却後、安定ラテックス755 g が得られた。このポリマー粒子濃度は、重量にして19%であつた。

淡栗色粒子の平均粒度は $0.15\mu m$ であり、ポリマー粒子基準で磁性材料0.8重量%が周囲に分割され、含まれていた。

参考例

本発明の方法と比較するため、下記の条件で Fe_3O_4 粒子の存在下にスチレンの重合を行つた。

0.5 l の反応器に160 g の水、3 g の25% NH_4OH 溶液及び1 g の40重量%の $0.01\mu m$ Fe_3O_4 粒子水性分散体を添加することにより水性相を作つた。これに3 g のスチレンを添加した。

この混合物を $80^\circ C$ となし、0.5 g の過硫酸アンモニウムを添加する一方、5時間の間に0.63 g の硫酸ラウリルを続けて導入した。

6時間反応させた後、反応物を冷却し、残留モノマーを水蒸気ストリッピングにより除去した。

磁性材料を粒子内に有しない $0.19\mu m$ ポリスチレン粒子水性分散体を得られた。そして、攪拌手段や反応器の壁には磁性材料がこびりついた。